ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
Année 1886-1887. — N° 2.

DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE SUR LES PEROXYDES DE BARYUM & D'HYDROGÈNE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 15 Janvier 1887

PAR

DESCHAMPS (Eugène-Charles)
Né à Mamers (Sarthe) le 13 novembre 1853,
Licencié ès sciences physiques,
Ex-chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences,
Chargé de cours à l'École préparatoire de Médecine et de Pharmacie de Rennes.

JURY
MM. Riche, Président.
Prunier Professeur.
Chastaing .... Agrégé.

RENNES
ALPHONSE LE ROY FILS, IMPRIMEUR BREVETÉ
1887



ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
Année 1886-1887. — N° 2.

DES

ACIDES CHLORHYDRIQUE

ET BROMHYDRIQUE

SUR LES PEROXYDES DE BARYUM & D'HYDROGÈNE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 15 Janvier 1887

PAR

DESCHAMPS (Eugène-Charles)
Né à Mamers (Sarthe) le 13 novembre 1858,
Licencié ès sciences physiques,
Ex-chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences,
Chargé de cours à l'École préparatoire de Médecine et de Pharmacie de Rennes.

JURY
- MM. Riche, Président.
- Prunier, Professeur.
- Chastaing, Agrégé.

RENNES
ALPHONSE LE ROY FILS, IMPRIMEUR BREVETÉ

1887

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✿ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✿ I.

PROFESSEURS

MM. A. MILNE-EDWARDS, O ✻, ✿ I.	Zoologie.
PLANCHON, ✻, ✿ I..........	Matière médicale.
RICHE, ✻, ✿ I..............	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, ✻, ✿ I.........	Chimie organique.
LE ROUX, ✻, ✿ I............	Physique.
BOURGOIN, ✻, ✿ I..	Pharmacie galénique.
MARCHAND, ✿ I.......... ...	Cryptogamie.
BOUCHARDAT, ✿ A...........	Hydrologie et minéralogie.
PRUNIER, ✿ A....	Pharmacie chimique.
N..	Botanique.
N...........................	Toxicologie.
VILLIERS-MORIAMÉ, *agrégé*.....	Chimie analytique. *Cours complémentaire.*

Professeurs honoraires : MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✿ I.
— CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✿ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✿ A.
CHASTAING, ✿ A.
QUESNEVILLE, ✿ A.

MM. VILLIERS-MORIAMÉ.
MOISSAN, ✿ A.
GÉRARD, ✿ A.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. LEIDIÉ : 1re année.. .... Chimie.
LEXTRAIT : 2e année.......................... Chimie.
HÉRAIL : 3e année........................... Micrographie.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX.

A mon Maître

Monsieur G. Lechartier

Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes

Membre correspondant de l'Institut

INTRODUCTION



Les phénomènes d'oxydation et de réduction obtenus à l'aide des peroxydes ont fourni, depuis longtemps, le sujet de nombreuses discussions.

Ils ont paru tellement extraordinaires à un certain nombre de chimistes, que le professeur Schœnbein est allé, pour en rendre compte, jusqu'à accepter différentes variétés d'une espèce chimique : l'Oxygène.

Nous n'avons pas l'intention de rappeler ici ces nombreuses théories, elles tont tombées en désuétude.

Depuis, d'autres savants ont espéré expliquer ces phénomènes, qui leur paraissaient aussi d'un ordre tout particulier, en invoquant un certain nombre de causes jouant un rôle prépondérant dans ces réactions.

Ce n'est que depuis un petit nombre d'années qu'un illustre savant français, M. Berthelot, réunissant en un tout le fruit de nombreuses et patientes recherches,

est venu donner, pour ainsi dire, une nouvelle base à l'interprétation des réactions chimiques, dans ses *Principes de la Mécanique chimique.*

Après avoir fait la part d'un travail préliminaire et des énergies étrangères (énergie calorifique, électrique, lumineuse et de désagrégation) nécessaires à l'accomplissement de certaines réactions, il nous a montré que tous les phénomènes anormaux, expliqués autrefois à l'aide de l'intervention de causes occultes telles que l'affinité prédisposante, l'état naissant, le mouvement communiqué, les réactions par entraînement, les actions de présence ou de contact ; il nous a montré, dis-je, que tous ces phénomènes recevaient une interprétation normale dans son *Principe du travail maximum.*

Nous en donnerons ici les principaux énoncés.

« Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. (BERTHELOT, *Mécanique chimique,* t. II, p. 421.)

« Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se

produit nécessairement si elle dégage de la chaleur. (*Loc. cit.*, p. 422.)

« Les phénomènes chimiques sont déterminés, d'une part, par la tendance générale à la conservation du type moléculaire initial, et, d'autre part, par la tendance de tout système vers l'état qui répond au maximum de la chaleur dégagée. » (*Loc. cit.*, p. 471.)

C'est pénétré de ces principes, que nous avons entrepris l'étude de quelques phénomènes inverses d'oxydation et de réduction obtenus à l'aide des peroxydes de baryum et d'hydrogène.

Mais avant d'aborder l'exposé de nos recherches, nous tenons à remercier M. G. Lechartier, professeur à la Faculté des sciences de Rennes, dont les sages leçons et les bons conseils ne nous ont jamais manqué.

Que M. F. Bellamy, professeur à l'École de médecine de Rennes, notre premier maître, reçoive également ici l'hommage de notre plus parfaite reconnaissance.

DES

ACIDES CHLORHYDRIQUE

ET BROMHYDRIQUE

SUR LES PEROXYDES DE BARYUM & D'HYDROGÈNE

CHAPITRE PREMIER

Historique

Thénard, pendant ses recherches sur les acides oxygènes, étudia le premier l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum.

Il pensait obtenir, avec ce dernier, un acide oxygéné, comme il avait cru en observer avec les acides sulfurique, nitrique, etc. « Guidé par mes expériences, » dit-il (*Annales de Phys. et de Chim.*, 2me série, t. VIII, 1818), « j'examinai aussi l'action de l'acide hydrochlorique liquide sur le deutoxyde de baryum. J'avoue que je croyais qu'il en résulterait de l'eau, du chlore et un hydrochlorate de baryte ; il en fut

tout autrement : j'obtins de l'acide hydrochlorique oxygéné que j'isolai par l'acide sulfurique.

« Ce fait me parut si extraordinaire que je multipliais les expériences pour le constater. L'une des plus décisives est la suivante : j'ai pris un fragment de baryte qui, pour passer à l'état de deutoxyde, a absorbé douze centilitres quarante et un centièmes de gaz oxygène ; je l'ai ensuite fait déliter et l'ai dissous dans de l'acide hydrochlorique étendu : après quoi, par l'acide sulfurique, j'en ai précipité toute la baryte. »

. . . .

Poursuivant ses recherches, Thénard voulut observer l'influence de la concentration des acides sur ces réactions : « J'ai déjà fait, » dit-il (*Annales*, 2me série, t. IX), « plusieurs tentatives pour savoir si les acides oxygénés pouvaient prendre d'autant plus d'oxygène qu'ils renfermaient d'acide réel, ou si l'eau, par sa quantité, n'avait pas une influence sur la plus ou moins grande oxygénation de l'acide. Mes essais ne m'ont pas encore permis de résoudre complètement cette question. » Et en étudiant l'action des acides étendus, Thénard découvrait, quelques jours plus tard, l'eau oxygénée.

Thénard, entraîné sans doute par ses expériences sur le corps qu'il venait de découvrir, ne rechercha

pas l'action des acides concentrés sur le bioxyde de baryum. Quant aux réactions qu'il obtint à l'aide de l'eau oxygénée , il les regarda comme tout à fait extraordinaires puisqu'elles ne pouvaient rentrer dans les faits connus jusque-là ; cependant nous devons reconnaître que Thénard avait, tout au moins, un pressentiment sur l'énergie calorifique et électrique dans le sens même que leur a donné M. Berthelot. Dans un de ses Mémoires il s'exprime ainsi : « Je viens de dire qu'en mettant l'eau oxygénée en contact avec l'oxyde d'argent, l'oxygène de l'eau et de l'oxyde se dégageaient en produisant une vive effervescence. Il semble que, dans ce cas, il devrait y avoir production de froid : c'est ce qu'indique la théorie. Eh bien ! le contraire a lieu ; la liqueur s'échauffe... »

La cause de ces singuliers résultats est encore cachée pour nous ; seulement nous voyons qu'elle ne réside point dans l'affinité, du moins telle qu'on la conçoit ordinairement ; qu'elle est probablement physique et qu'elle se rattache peut-être à l'électricité. Plus loin il ajoute encore : « A la vérité, il serait possible d'expliquer jusqu'à un certain point le dégagement de gaz par la chaleur produite. » Mais d'où vient cette chaleur? La difficulté, dans ce cas même, ne serait que reculée.

Dans un Mémoire intitulé *Nouvelles recherches sur l'oxygène*, M. Schœnbein essaya, à l'aide d'une ingénieuse hypothèse, de donner une explication rationnelle des phénomènes d'oxydation et de réduction obtenus avec les peroxydes. Il admit que l'oxygène de ces derniers peut s'y trouver à deux états différents. Il divisa d'après cela les peroxydes en deux classes : 1° les ozonides contenant un équivalent ou atome d'oxygène actif négatif; ils comprennent l'ozone, le peroxyde de manganèse et tous ceux qui donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique ; 2° les antozonides contenant un équivalent ou atome d'oxygène actif positif; ils comprennent l'eau oxygénée, le peroxyde de baryum et tous ceux qui donnent de l'eau oxygénée en présence de l'acide chlorhydrique. Enfin selon lui l'oxygène ordinaire, oxygène inactif contenu dans les protoxydes, peut être engendré par la réunion de l'oxygène positif et négatif.

Malgré tous les efforts de Schœnbein pour montrer les différences constantes qui séparent ces deux classes, et les analogies des corps qui composent l'une d'elles, son hypothèse ne fut pas généralement admise. A ce sujet, M. Wurtz, le traducteur de ce Mémoire dans les *Annales*, fait les réflexions suivantes :

« Les derniers faits que nous avons exposés d'après M. Schoenbein montrent que le bioxyde de baryum se décompose comme l'eau oxygénée, au contact de quelques oxydes, et que cette décomposition provoque quelquefois celle de l'oxyde lui-même. Ce sont là des exemples nouveaux et intéressants de ces actions chimiques que l'on suppose dans un contact, parce qu'on en ignore la véritable cause. »

« M. Schœnbein a tenté d'en donner l'explication en faisant une hypothèse ingénieuse, mais téméraire, sur la double nature de l'ozone. Pour qu'une telle hypothèse soit justifiée, il faut au moins qu'elle s'applique à tous les faits. Or, il y en a, et ils sont des plus importants, qu'elle laisse sans explication. »

Après la publication des Mémoires de Schœnbein, des travaux furent entrepris, dans le but de réfuter son hypothèse, par MM. Weltzien et Brodie.

Weltzien chercha dans les groupements moléculaires à rendre compte des anomalies signalées par Thénard et par Schœnbein (*Annales,* 3e série, t. LIX). Pour lui, les formules chimiques rationnelles ne sont que l'expression de certaines réactions, et les corps possédant des réactions analogues doivent être représentés par des formules analogues. Il n'est donc pas exact de représenter la composition des peroxydes

d'hydrogène, de baryum, de plomb et de manganèse par les formules HO^2, BaO^2, PbO^2, MnO^2, d'après lesquelles tous ces peroxydes possèdent la même constitution. Il conserve cette formule pour les peroxydes qui donnent du chlore avec l'acide chlorhydrique, tandis qu'il représente la constitution de l'eau oxygénée par la formule

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4.$$

Sous cette forme, Weltzien a pensé pouvoir rendre compte, sans l'intervention de l'hypothèse de Schœnbein, de l'action des différents corps sur l'eau oxygénée.

L'action de l'oxyde d'argent et celle du chlore, que nous choisissons comme exemple, étant représentées par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\} O^2 + O^4$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^4 = 2\left(\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\right. + O^4.$$

Mais tout en reconnaissant l'avantage que l'on trouve à représenter par des groupements moléculaires la formule d'un certain nombre de composés chimiques, il n'en est nullement besoin dans les exemples de Weltzien; et les réactions indiquées

reçoivent la même interprétation par les formules suivantes :

$$AgO^2 + HO^2 = Ag + HO + O^2$$

$$Cl + HO^2 = HCl + O^2.$$

Nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

Brodie, dans un travail important (*Annalen Poggendorff*, t. CXX), étudie l'action d'un certain nombre de corps sur les peroxydes alcalins et d'hydrogène, et fait intervenir la force catalytique dans la réduction de HO^2 et de BaO^2 par les oxydes métalliques; tant qu'à certaines réactions obtenues à l'aide de BaO^2 et de HO^2, qui changent de signe d'après les proportions de substances réagissantes, il les considère comme le résultat final de deux réactions simples consécutives.

Il rejette l'hypothèse de Schœnbein et sa division des peroxydes en deux classes.

« L'on peut obtenir, avec le bioxyde de baryum, les mêmes réactions qu'avec le bioxyde de manganèse; il suffit de se placer dans des conditions convenables; et comme preuve qu'il n'existe aucune différence fondamentale, que les réactions des peroxydes en général varient seulement suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvent, et que le

chimiste peut à son gré obtenir avec chacun d'eux des réactions identiques, il cite un certain nombre de faits. . . . .

« Une solution concentrée d'acide chlorhydrique donne du chlore en réagissant sur le bioxyde de baryum. »

Brodie, s'appuyant sur cette dernière réaction, trouve dès lors qu'il est exagéré d'attacher, dans le groupement des superoxydes, une importance prépondérante à leurs actions vis-à-vis de l'acide chlorhydrique. Il ne nie pas les propriétés qui séparent le bioxyde de baryum du bioxyde de manganèse; mais, selon lui, elles sont de nature seulement à caractériser deux espèces chimiques, et sont semblables à celles qui distinguent les acides chlorhydrique, bromhydre et iodhydrique, que l'on n'hésite pourtant pas à réunir dans un même groupe. Mais dans tous les cas, ajoute l'auteur, il n'est nullement nécessaire, pour expliquer ces différences, d'adopter trois variétés d'oxygène, car il n'y aurait aucune raison pour ne pas en admettre un nombre illimité. Sans doute nous ne pouvons nous rendre compte exactement du rapport interne dans lequel les propriétés chimiques de la combinaison se trouvent vis-à-vis de celles des parties constituantes; mais le fait

de cette dépendance est évident. L'oxygène est toujours identique, ce sont les éléments avec lesquels il est uni qui sont différents (*Annalen Poggendorff*, t. CXX, p. 321).

Pour démontrer la justesse de ses prévisions, M. Brodie étudie, d'une façon toute spéciale, l'action de l'acide chlorhydrique, à différents états de concentration, sur le bioxyde de baryum. Car puisque ce corps traité par l'acide chlorhydrique concentré donne du chlore, et que traité par ce même acide étendu, l'on n'obtient que de l'eau oxygénée, il lui paraît vraisemblable qu'avec l'acide chlorhydrique d'un certain degré de concentration, l'on doive obtenir en même temps les deux réactions;

$$2\,HCl + BaO^2 = BaCl + 2HO + Cl.$$

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HO^2.$$

et même il croit que le rapport dans lequel ces deux réactions se produisent, varie avec la concentration de l'acide chlorhydrique d'après une loi déterminée.

Voici en quelques mots comment opère M. Brodie (*Annalen Poggendorff*, t. CXX, p. 322) :

Il traite une quantité constante de bioxyde de baryum par une quantité également constante d'acide chlorhydrique qu'il étend de plus en plus. Il recueille

le gaz sur une solution d'iodure de potassium. L'iode mis en liberté par le chlore est dosé par la méthode de Bunsen. Opérant à l'ébullition, il considère l'oxygène dégagé comme indiquant la quantité d'eau oxygénée qui a pris naissance dans la réaction.

M. Brodie a résumé ses expériences par une courbe qui justifie ses idées théoriques; mais à laquelle il a donné un titre qui n'est point en rapport avec le but qu'il se proposait : *Curve der Zersetzung der Salzaüre durch Wasserstoffsuperoxyd.* C'est-à-dire : Courbe de la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'eau oxygénée. Du reste, cette réaction ne lui était pas inconnue, puisque, à propos des décompositions catalytiques, il cite comme exemples :

$$2\,HCl + H^2O^2 = 2H^2O + Cl^2$$

$$Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + O^2$$

(*Loc. cit.*, p. 326).

Enfin M. Weltzien, dans un mémoire publié dans le *Bulletin de la Société chimique* (t. V, 1866) sur l'ozone et l'antozone, examine une des conditions dans lesquelles M. Houzeau a obtenu l'oxygène odorant : l'action de l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum. Dans le but d'opérer une réaction identique, il a fait réagir de différentes manières l'acide chlorhydrique

gazeux sur le bioxyde de baryum pulvérisé. Les réactions qu'il supposait possibles sont exprimées par les formules suivantes indiquées déjà par M. Brodie.

$$BaO^2 + 2HCl = BaCl + HO + Cl$$

$$BaO^2 + HCl = BaCl + O$$

$$3BaO^2 + 4HCl = 3BaCl + 4HO + Cl + O^2.$$

Voici en quels termes il rapporte ses expériences : J'ai fait réagir du gaz acide chlorhydrique sec sur du peroxyde de baryum contenu dans un tube ; le peroxyde s'est échauffé beaucoup et s'est recouvert d'une croûte de chlorure de baryum qui a empêché l'attaque d'aller plus loin. J'ai donc fait réagir l'acide chlorhydrique sur du peroxyde de baryum pulvérisé, mélangé de sable et renfermé dans un ballon. Dans deux cas, j'ai obtenu, outre de l'oxygène et du chlore, de l'ozone reconnaissable à son odeur, et le ballon renfermant le résidu de la réaction a conservé cette odeur pendant plusieurs jours. Dans la plupart des cas, il ne s'est pas produit d'ozone, mais seulement de l'oxygène et du chlore, mélangés probablement d'acide hypochloreux (?)

CHAPITRE II

De l'acide chlorhydrique dissous sur le bioxyde de baryum et le peroxyde d'hydrogène.

Si l'on verse rapidement et en grande quantité, sur du bioxyde de baryum pulvérisé, une solution d'acide chlorhydrique de densité 1,94, c'est-à-dire très voisine du maximum de saturation, le mélange s'échauffe à peine et le liquide surnageant n'est que rarement traversé par de toutes petites bulles de gaz; mais, au bout de quelques instants, le liquide jaunit et exhale une forte odeur de chlore.

Vient-on, au contraire, à verser goutte à goutte cette même solution, la masse s'échauffe rapidement, il se fait un vif dégagement de gaz, et ce n'est qu'après avoir déjà introduit un certain nombre de gouttes que l'on commence à constater la production de chlore.

Cette expérience préliminaire nous fit voir que la méthode employée par M. Brodie ne peut permettre

de trouver la loi de l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum. De plus le mode opératoire comporte, en lui-même, une cause d'erreur qui change de signe avec l'état de dilution de l'acide chlorhydrique.

En effet, ce chimiste regarde la quantité d'oxygène dégagé comme provenant de la décomposition, par l'ébullition, de l'eau oxygénée qui a pris naissance. Or, si l'on emploie à froid de l'acide chlorhydrique très concentré, à 1,96 de densité, l'on observe un dégagement de gaz, très lent il est vrai, mais sans pouvoir toutefois constater à aucun moment, dans la liqueur, la présence de l'eau oxygénée; si l'on opère au contraire avec de l'acide étendu, nous savons que l'ébullition ne décompose pas facilement toute l'eau oxygénée : ainsi la même quantité de bioxyde de baryum qui nous a donné par l'ébullition dans l'eau $35^{cc},5$ d'oxygène, ne nous en a fourni dans le même temps que $25^{cc},5$ en présence de l'acide chlorhydrique étendu.

Il semblerait donc, d'après cela, que M. Brodie, en recherchant l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, voulut se mettre à l'abri de celle qu'il connaissait de l'eau oxygénée sur l'acide chlorhydrique, et cela en la détruisant par l'ébullition au moment même de sa formation.

Bien qu'il ne soit pas entré dans notre esprit que cette réaction dût subir une gradation avec la concentration de l'acide, comme l'a indiqué Brodie, mais bien une véritable limite à un certain état de dilution, nous avons dosé le chlore dans les premières expériences que nous allons exposer, afin de nous renseigner sur l'action de la température et par là même nous diriger dans nos propres idées théoriques. D'ailleurs cette limite elle-même pouvait être indépendante ou varier avec la température. (BERTHELOT, *Méc. chimique*, t. II, p. 73.)

I. — *Action de l'acide chlorhydrique dissous de densité 1,190 sur le bioxyde de baryum à la température ordinaire.* — L'opération est effectuée dans un ballon de 150^cc^ environ ; nous avons pris 1^gr^,69 de bioxyde de baryum qui, s'il eût été pur, était susceptible de nous donner 0^gr^,71 de chlore d'après l'équation :

$$Ba\Theta^2 + 4HCl = BaCl^2 + 2H^2\Theta + Cl^2$$

tandis que celui que nous possédions ne pouvait nous en donner que 0^gr^,546. Le bioxyde de baryum est introduit dans le ballon sec et l'acide chlorhydrique rapidement versé jusqu'au deux tiers environ de la capacité du récipient. Ce ballon est mis en communication avec une série de trois tubes à boules de

Liebig contenant une solution de potasse, au dixième. L'expérience a duré six jours pendant lesquels le ballon était souvent agité afin de favoriser le contact. A chaque agitation il se dégageait des bulles de gaz en assez grande quantité, quelques-unes se dégageaient aussi spontanément. Après six jours, le dégagement qui accompagnait chaque agitation ayant cessé, la réaction nous parut terminée.

Alors, à l'aide d'un aspirateur nous fîmes traverser lentement, pendant plusieurs heures, le ballon et la série des tubes par un courant d'air. Le chlore recueilli fut dosé par la méthode de Gay-Lussac modifiée par Price ; son poids était de $0^{gr},240$.

Le courant d'air n'ayant pas débarrassé complètement le mélange du chlore qu'il contenait, nous avons eu recours à l'ébullition : le chlore recueilli et dosé de nouveau était de $0^{gr},081$; ce qui nous donnait un poids total de $0^{gr},321$, c'est-à-dire près des deux tiers de la quantité théorique.

II. — *Action de l'acide chlorhydrique dissous de densité* 1,190 *à la température de l'ébullition.* — Un ballon de la même capacité est rempli comme dans l'expérience ci-dessus ; mais les tubes à boules destinés à arrêter le chlore sont remplacés par un flacon de 750^{cc} environ. Ce flacon contient 400^{cc} d'une solu-

tion de potasse caustique au vingtième et nous l'avons surmonté d'un tube à boule, contenant la même solution, destiné à arrêter les produits qui auraient échappé à la première action de la solution alcaline.

Une ébullition ménagée a été maintenue jusqu'à ce que le mélange, après un repos suffisant, ne laissât plus dégager de gaz par l'agitation. Pendant tout ce temps le flacon destiné à recueillir le chlore était refroidi. Le poids du chlore, dosé comme précédemment, fut de $0^{gr},212$.

III. — *Action de l'acide chlorhydrique dissous de densité* 1,116, *à la température ordinaire.* — Cette solution contient, d'après J. Kolb, 23,1 pour 100 d'acide chlorhydrique gazeux à la température de 15°; elle est un peu plus étendue que l'hydrate $HCl6,5H^2O^2$ considéré par M. Berthelot comme un hydrate stable ; la composition centésimale de ce dernier étant 23,7 d'HCl. Cette solution serait représentée par la formule moléculaire $HCl6,75H^2O^2$. Cette expérience a été conduite comme la première et les substances sont restées en contact pendant six jours; seulement comme après le passage du courant d'air la liqueur ne manifestait aucune trace de chlore, nous ne l'avons pas soumise à l'ébullition.

Le chlore qui avait pris naissance dans la réaction

était en si petite quantité que nous fûmes obligés, pour le doser, d'étendre au dixième notre solution d'arsénite de potasse.

Le poids de chlore n'était que de 0^{gr}, 031.

IV. — *Action de l'acide chlorhydrique dissous de densité* 1,116, *à la température de l'ébullition.* — Nous avons opéré en tous points comme dans l'expérience II, et nous avons obtenu un poids de chlore égal à 0^{gr}, 333.

V. — *Action de l'acide chlorhydrique dissous de densité* 1,075. — Cette solution contient, d'après J. Kolb, 15 pour 100 d'acide chlorhydrique gazeux à 15°; elle représente l'hydrate stable $HCl6,5H^2O^2$ dilué dans $5H^2O^2$ environ.

L'action de cette dissolution sur le bioxyde de baryum n'a donné à froid aucune trace de chlore. Mais en opérant à l'ébullition, comme précédemment, la quantité de chlore recueilli était appréciable. Dosé comme dans l'expérience III, le poids obtenu était de 0^{gr}, 034.

Les résultats de ces diverses expériences seraient contradictoires si nous admettions, avec MM. Brodie et Weltzien, que l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum doive être représentée par les formules

$BaO^2 + 2HCl = BaCl + HO + Cl$

$BaO^2 + HCl = BaCl + O$

$3BaO^2 + 4HCl = 3BaCl + 4HO + Cl + O^2$.

En effet, l'on ne verrait pour quel motif l'ébullition dans l'expérience II a diminué la quantité de chlore obtenue à froid avec le même acide.

Elles reçoivent toutes, au contraire, une interprétation rationnelle si l'on admet que, quelque soit la concentration de l'acide, la production de chlore soit nécessairement liée à la formation préalable d'eau oxygénée.

Cette manière d'envisager la réaction est, d'autre part, conforme à deux principes de statique chimique posés par M. Berthelot, c'est-à-dire la tendance à la conservation du type et le principe du travail maximum.

« Il arrive souvent (Berthelot, *Mécanique chimique*, t. II, p. 469) qu'un système de corps déterminés, au lieu de donner naissance à plusieurs groupes de réactions simultanées, forme d'abord un second système de corps, transformable ultérieurement en un troisième, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on parvienne au système définitivement stable. Par exemple le chlore et la potasse forment d'abord un hypochlorite,

transformable ensuite en chlorate, composé que la chaleur résout finalement en chlorure et oxygène; chacun de ces changements est accompagné par un dégagement de chaleur. Cependant chacun des systèmes successifs offre une certaine stabilité relative; il persiste tant qu'on ne le place pas dans des conditions extrêmes. Mais il est digne de remarque que le système qui tend à se former tout d'abord est celui dans lequel le type moléculaire de l'un des corps primitifs est conservé, c'est-à-dire le système formé par substitution simple ou composée. Mais le composé ainsi formé ne subsiste définitivement que s'il répond au maximum thermique.

« En effet, si la loi précédente indique que le corps qui tend à se produire d'abord sera celui qui répond au type primitif; cependant la stabilité relative des systèmes qui se succèdent pendant une série de transformations est régie par une tout autre loi dont voici l'énoncé :

Un système est d'autant plus stable, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a perdu une fraction de son énergie plus considérable. »

Ainsi, dans les deux cas que nous avons étudiés avec l'acide chlorhydrique concentré, la réaction doit être représentée par les deux formules

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$
$$HO^2 + HCl = 2HO + Cl.$$

La formation de l'eau oxygénée satisfait au principe de la conservation du type, mais comme elle ne répond pas au maximum thermique elle réagit sur l'acide chlorhydrique pour donner de l'eau et du chlore.

En effet, si l'on admet avec M. Berthelot, qu'à cette densité, c'est l'hydracide gazeux qui intervient dans la réaction,

$$HO^2 + HCl = 2HO + Cl$$

dégage + 23 Calories, 7.

Les conditions qui feront accroître le dégagement de chlore seront donc celles qui favoriseront la naissance et la conservation de l'eau oxygénée dans la liqueur, c'est-à-dire le refroidissement. L'élévation de température réduira non seulement la quantité d'eau oxygénée qui doit prendre naissance, mais encore elle facilitera la décomposition spontanée de celle que contiendra la liqueur, l'eau oxygénée étant un corps endothermique qui se décompose seul avec dégagement de $11^{cal.}$, 2.

Ce fait peut être expérimentalement démontré à l'aide de l'action directe de l'eau oxygénée sur l'acide

chlorhydrique. Si l'on introduit à l'aide d'un tube, au sein d'une solution d'acide chlorhydrique à 1,190 et refroidie, quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, celle-ci est détruite sans qu'il se dégage une seule bulle de gaz; le chlore restant dissous dans la liqueur : si l'on répète l'expérience, en chauffant l'acide chlorhydrique, l'on observe immédiatement un dégagement d'oxygène; la chaleur agissant avant l'acide; c'est, du reste, d'après M. Berthelot, un caractère des réactions limitées de ne pas être ordinairement instantanées (*Loc. cit.*, p. 92).

Avec les acides plus étendus, la réaction atteint visiblement une limite surtout à froid, limite déterminée par la réaction du chlore sur l'eau oxygénée. « Il ne saurait exister de décomposition limitée, sans qu'il se produise une réaction inverse. » (BERTHELOT, *Méc. chim.*, t. II, p. 42.)

Si nous examinons les quantités de chaleur dégagées par ces deux réactions dans le cas de l'hydrate $HCl6,5H^2O^2$, nous avons :

$$HO^2 + HCl\ (6,5H^2O^2) = 2HO + Cl$$

avec un dégagement de $7^{cal.},2$ et

$$Cl + HO^2 = HCl\ (6,5H^2O^2) + O^2$$

avec un dégagement de $14^{cal.},6$.

Or, en supposant même que l'on ajoute à la première quantité de chaleur, celle dégagée par la dissolution du chlore dans l'acide chlorhydrique qui, d'après M. Berthelot, est de $4^{cal.}$, 7 (*Bulletin de la Société chimiq.*, t. I, 1881), elle reste malgré tout inférieure à la seconde de $2^{cal.}$,7.

Nous avons vu précédemment que l'hydrate HCl $6{,}75H^2O^2$ réagissait sur le bioxyde de baryum à froid en donnant du chlore, mais de plus nous nous sommes assurés directement qu'il réagissait de même sur l'eau oxygénée. Il faut donc admettre que cet hydrate, et à plus forte raison l'hydrate HCl $6{,}5\,H^2\,O^2$, n'est pas absolument stable à la température ordinaire, qu'il émet encore de l'hydracide gazeux ou tout au moins un hydrate tel que $HCl2H^2O^2$ formé seulement avec dégagement de $33^{cal.}$,6.

L'hydrate stable qui ne réagit plus à froid sur l'eau oxygénée aurait sensiblement la formule moléculaire $HCl7H^2O^2$. Mais ces hydrates ne sont stables qu'à froid : Une solution chlorhydrique à 1,116, dans laquelle on a introduit quelques centimètres cubes d'eau oxygénée, jaunit rapidement dès qu'on la tient à une température d'environ 80° et la quantité de chlore qui prend naissance est sensiblement égale à celle que l'on obtiendrait avec un acide plus concentré;

de plus l'expérience que nous avons faite à l'aide de la solution de densité 1,075, nous a démontré que, même à cet état de dilution, ou bien la liqueur contient encore un hydrate instable, ou bien cet hydrate peut prendre naissance pendant la concentration par l'ébullition.

CHAPITRE III

De l'acide chlorhydrique dissous sur le peroxyde de manganèse en présence de l'eau oxygénée.

Weltzien avait vu dans l'action du chlore sur l'eau oxygénée l'explication de ce fait remarquable découvert par Woehler : la réduction du peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique en présence de l'eau oxygénée. « En effet, du chlore se dégage par l'action de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, et ce chlore, décomposant l'eau oxygénée, met en liberté l'oxygène. (*Annales de Phys. et de Chim.*, 3e série, t. LIX.) »

La réaction serait, d'après ce chimiste, représentée par les formules :

$$MnΘ^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2Θ + Cl^2$$

et $$Cl^2 + H^2O^2 = 2HCl + Θ^2.$$

(*Bulletin de la Soc. chim.*, t. V, 1866.)

Dans une note récente de M. Alf. Riche « Sur

l'Essai de l'Eau oxygénée commerciale » ce savant détermine les quantités d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse à employer pour décomposer totalement un volume déterminé d'eau oxygénée.

« En fait, les quantités de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique, nécessaires et suffisantes pour obtenir le volume complet d'oxygène renfermé dans l'eau oxygénée, seront celles qui sont capables de dégager le volume d'oxygène rigoureusement égal à celui que fournit cette eau oxygénée neutre ou alcaline . . . .

« On ne peut pas employer une quantité moindre d'acide et de bioxyde de manganèse, mais on peut en employer davantage. Il est même convenable de dépasser cette proportion, parce qu'alors la réaction est plus rapide : quatre à cinq minutes. » (*Union pharm.*, avril 1886.)

Il semblerait, d'après les faits avancés par ces deux chimistes, que la réaction s'effectue jusqu'à la neutralisation de la liqueur quand on emploie de l'acide sulfurique, et qu'elle doit nécessairement rester acide ou dégager du chlore si l'on emploie de l'acide chlorhydrique; la destruction du chlore étant, d'après Weltzien, nécessairement liée à la régénération de l'hydracide.

Dans ses expériences, M. Riche a également employé l'acide chlorhydrique : « J'ai fait deux essais d'eau oxygénée, en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique. Je ne recommanderai pas ce procédé parce que l'oxygène dégagé exhale l'odeur du chlore : ce qui doit être, puisque le bioxyde de manganèse attaque l'acide chlorhydrique en l'absence de l'eau oxygénée, tandis que le même bioxyde n'attaque pas l'acide sulfurique à froid, hors la présence de l'eau oxygénée (*Loc. cit.*).

Il s'agissait donc pour nous, d'une part de déterminer le sens de la réaction du bioxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique en présence de l'eau oxygénée, et de l'autre de savoir dans quels cas le chlore peut prendre naissance.

Nous avons cherché, tout d'abord, à vérifier l'hypothèse de Weltzien à l'aide de notre dissolution chlorhydrique à 1,190; car cette solution étant elle-même décomposée en chlore et en eau par le peroxyde d'hydrogène, il ne pouvait être question, dans ce cas, de la réaction inverse, et les phénomènes qui accompagnent d'ordinaire la production du chlore à l'aide de l'acide chlorhydrique et du bioxyde de manganèse ne devaient subir aucun changement par l'addition d'eau oxygénée.

Dans la préparation du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, tous les chimistes sont d'accord pour admettre la formation d'un corps intermédiaire auquel la liqueur surnageante doit sa coloration.

D'après M. Berthelot, ce serait un chlorhydrate perchloruré de manganèse qui aurait pour formule

$$HCl^3 + nMnCl \text{ ou } Mn^2Cl^4 + nHCl.$$

Or, si l'on verse une quantité suffisante d'eau oxygénée au sein du mélange quand la coloration est déjà très foncée, il se produit une décoloration immédiate accompagnée d'un vif dégagement d'oxygène. Lorsque toute l'eau oxygénée est détruite, la coloration reparaît et l'on peut renouveler la même expérience jusqu'à ce que tout le bioxyde de manganèse ait disparu. De plus nous ferons remarquer que la dissolution du bioxyde, qui est très lente dans l'acide chlorhydrique même concentré, devient presque instantanée avec l'addition d'eau oxygénée; mais, et cela n'a rien de surprenant, l'oxygène dégagé dans cette réaction contient du chlore.

Si l'on répète la même expérience en prenant une solution d'acide chlorhydrique n'ayant plus d'action à froid sur l'eau oxygénée, l'on reproduit les mêmes

phénomènes, mais l'oxygène n'entraîne plus de chlore tant qu'il y a de l'eau oxygénée dans la liqueur.

Ces deux expériences, tout en nous montrant l'action de l'eau oxygénée sur le corps intermédiaire qui doit donner naissance au chlore, ne nous parurent pourtant pas suffisantes pour déterminer l'action chimique que nous recherchions.

M. Berthelot, dans son étude sur la préparation du chlore, nous a montré que l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse est limitée et que, pour une certaine dilution de la liqueur, il se produit une réaction inverse d'après l'équation

$$\text{MnCl étendu} + 2HO + Cl = MnO^2 + \text{HCl étendu};$$

cette réaction s'effectue avec un dégagement de $3^{cal.}$, 7,

Par tâtonnement nous avons préparé une solution d'acide chlorhydrique suffisamment étendue pour qu'elle ne réagisse plus sur le bioxyde de manganèse, non seulement à froid, mais encore à l'ébullition. Cette solution a pour densité 1,010 à la température de 15° et contient environ 2,1 pour cent d'hydracide.

Si l'on y ajoute quelques gouttes de solution de chlorhydrate perchloruré de manganèse, elles sont immédiatement détruites avec formation d'un pré-

cipité rougeâtre d'hydrate manganique. Cependant à cet état de dilution extrême où la formation du chlore ne peut plus être invoquée, l'acide chlorhydrique qui n'attaque plus seul le bioxyde de manganèse, le dissout dès que l'on y ajoute la plus petite quantité d'eau oxygénée jusqu'à ce que celle-ci ait complètement disparu.

La formule d'après laquelle la réaction de l'acide chlorhydrique très étendu sur le bioxyde de manganèse dégagerait de l'oxygène, serait :

$$MnO^2 + HCl = MnCl + HO + O\ ;$$

cette réaction possible dégagerait $0^{cal.}$, 3. Cependant elle ne s'effectue pas dans les circonstances ordinaires, il est nécessaire pour cela qu'une énergie étrangère intervienne, énergie qui, dans le cas que nous considérons, est apportée par la destruction de l'eau oxygénée qui s'accomplit avec un dégagement de $11^{cal.}$, 2.

C'est par une action identique que l'acide sulfurique étendu, qui n'attaque pas à froid le bioxyde de manganèse, le dissout au contraire facilement, ainsi que l'a fait remarquer M. Riche, quand on ajoute au mélange une quantité suffisante d'eau oxygénée : « car c'est un fait général que les réactions s'effectuent à une température plus basse et dans un temps plus

court, lorsqu'elles ont lieu avec le concours d'une action auxiliaire dégageant par elle-même de la chaleur. » (BERTHELOT, *Bulletin de la Soc. chim.* 1881.) L'action du bioxyde de manganèse sur les acides chlorhydrique et sulfurique étendus en présence de l'eau oxygénée devra d'après cela, être représentée par les deux formules analogues :

$$MnO^2 + HCl + HO^2 = MnCl + 2HO + O^2$$

$$\text{et } MnO^2 + SO^3HO + HO^2 = SO^3MnO + 2HO + O^2$$

Enfin une dernière expérience est encore venue confirmer l'exactitude des conclusions que nous venons d'admettre. Nous avons indiqué plus haut que l'eau oxygénée détruisait la coloration brune (le chlorhydrate perchlorure de manganèse) en présence de l'acide chlorhydrique concentré, et que cet hydracide étendu à 1,010 de densité, détruisait seul également ce même composé, mais avec une précipitation d'hydrate manganique. Or cette dernière réaction ne s'effectue plus dans le même sens si l'on a ajouté préalablement à la solution chlorhydrique une petite quantité de peroxyde d'hydrogène ; il y a bien encore décoloration, mais il se fait en même temps une dissolution complète de l'hydrate manganique avec dégagement d'oxygène.

CHAPITRE IV

De l'acide chlorhydrique gazeux sur le bioxyde de baryum.

Nos premiers essais eurent pour but de rechercher les dispositions expérimentales et les moyens de division du bioxyde de baryum qui favoriseraient l'action de l'acide chlorhydrique sec sur ce corps et augmenteraient le plus la quantité de chlore obtenue. Toutes nos tentatives sur ce point restèrent infructueuses ; car, malgré tous les moyens employés pour augmenter la surface de contact entre le bioxyde et le gaz chlorhydrique, le poids du chlore engendré dans ces circonstances ne s'est jamais élevé au-dessus de quelques centigrammes, nombre très éloigné des 0 gr. 333 milligr. que nous avions trouvés dans nos expériences sur l'acide chlorhydrique dissous. Le refroidissement qui devait, nous le pensions du moins, favoriser la formation de l'eau oxygénée, n'eut éga-

lement aucune influence sur la quantité de chlore dégagée.

Cependant dans chaque opération nous observions un dégagement de chlore très appréciable; mais dans quelle réaction ce chlore prenait-il naissance ? Provenait-il, comme le pensaient Weltzien et Brodie, de l'action directe de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum ? Ce n'était pas probable, car la division du bioxyde en eût certainement augmenté la proportion. Provenait-il encore d'une action secondaire de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde d'hydrogène ? Dans cette dernière hypothèse, il y avait à se demander aussi quel était le motif qui limite la réaction à une si petite fraction de la substance employée.

C'est dans le but de répondre à ces deux dernières questions que nous avons entrepris la série des expériences que nous allons décrire maintenant :

I. — Un mélange de bioxyde de baryum finement pulvérisé et de sable lavé (2 gr. de BaO^2 et 5 gr. de sable) est introduit par petites fractions dans un tube en U de vingt centimètres de hauteur; la partie courbe du tube avait été remplie par des petits fragments de verre lavé et chaque fraction du mélange pulvérisé alterne avec une couche de verre. Une légère secousse a rendu le tout homogène. Ce tube

ainsi préparé et fermé par deux bouchons dans lesquels s'engagent deux tubes courbés qui laissent la substance en communication avec l'extérieur, est chauffé dans un bain de sel dont la température s'est élevée à 105°; puis il est mis en communication, après une demi-heure d'ébullition, avec un appareil fournissant un courant d'acide chlorhydrique sec. Pendant le passage du courant, le tube est maintenu à la température de 105° environ. Les gaz provenant de la réaction se rendent dans un appareil identique à celui que nous avons employé pour le dosage du chlore, dans nos expériences sur l'hydracide dissous (II, IV, V). Il nous fut toujours absolument impossible de constater la formation du chlore.

Craignant que le mode opératoire que nous vénons de décrire ne fût pas suffisant pour déceler des traces de chlore, nous avons répété plusieurs fois cette même expérience, mais en faisant traverser au produit de la réaction une solution d'indigo légèrement teintée contenue dans une petite fiole que nous agitions à la main. Quelquefois les deux ou trois premières bulles qui traversaient l'appareil nous ont semblé exhaler une faible odeur de chlore, mais sans jamais qu'il fût possible d'obtenir la décoloration de l'indigo. Il ne pouvait donc s'agir là que de très petites quantités

de chlore, quelques dixièmes de milligramme tout au plus.

Les résultats de ces expériences se trouvaient conformes à nos prévisions, car il nous paraissait impossible qu'à cette température et dans ces conditions, une quantité appréciable d'eau oxygénée pût prendre naissance ; l'absence du chlore recevait ainsi une interprétation rationnelle. Dans nos expériences faites précédemment à froid, le chlore résultait donc bien encore d'une réaction secondaire de l'hydracide sur l'eau oxygénée et non de son action directe sur le bioxyde de baryum, qui n'aurait pu qu'augmenter par une élévation de température et non être détruite.

II. — Mais quelle est la raison qui limite si vite la réaction, c'est-à-dire la formation d'eau oxygénée ? Chaque fois nous avons constaté qu'après quelques minutes le passage du courant d'acide chlorhydrique ne produisait plus rien. L'acide chlorhydrique gazeux et sec continue-t-il à réagir sur le bioxyde de baryum quand le chlore ne se produit plus ? En un mot la formule

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

est-elle exacte ?

Cela nous paraissait peu probable, et cette seconde expérience eut pour but de constater que deviendrait

l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur le bioxyde de baryum si l'on ne le desséchait pas. Or, pendant les deux heures que nous fîmes passer le courant d'acide chlorhydrique seulement lavé, nous pûmes constater la production constante du chlore.

La présence de l'eau ayant augmenté considérablement la production du chlore, nous parut devoir être nécessaire à la formation de l'eau oxygénée.

III. — Afin de démontrer directement la nécessité de l'eau dans la formation du peroxyde d'hydrogène, nous avons repris nos expériences précédentes, mais en modifiant notre appareil de façon à ce qu'il nous fût possible d'avoir à volonté du gaz acide chlorhydrique sec ou humide. Pour cela, nous avons placé sur le trajet du gaz sec un tube en T muni d'un robinet à trois voies dont la troisième tubulure communique avec un flacon laveur contenant de l'eau. Le tube qui contient le bioxyde de baryum est rempli comme dans l'expérience I, mais il plonge dans une quantité d'eau suffisante pour maintenir sa température constante.

Nous l'avons mis d'abord en communication avec le courant d'acide chlorhydrique sec, et après avoir constaté à l'aide de l'indigo que la production du chlore avait cessé, nous avons fait passer dans l'appa-

reil quelques bulles d'air provenant de notre flacon d'eau. Immédiatement la production du chlore a recommencé. Interrompant ensuite la communication que nous venions d'ouvrir, cette action que nous venions de déterminer a bientôt disparu, pour recommencer par une nouvelle addition d'air humide et disparaître de nouveau. Nous avons pu reproduire ainsi quatre fois de suite le même phénomène.

IV. — Cette dernière expérience ne nous permettant plus de douter de l'influence de l'eau, il nous fallait encore démontrer que cette petite quantité à peu près constante de chlore qui avait toujours pris naissance dans nos expériences préliminaires était également due à la présence de l'humidité. Cela n'avait à priori rien de surprenant puisque ni le tube ni le bioxyde et les substances que nous lui mélangions n'étaient préalablement desséchés.

Nous avons remplacé, dans l'appareil précédent, le flacon d'eau qui communiquait avec la troisième tubulure du tube en T, par un laveur à acide sulfurique auquel nous avons ajouté pour plus de sûreté un tube à fragments de potasse ; et pendant que la substance mise en réaction comme d'ordinaire, est chauffée dans un bain de sel à 105° environ, l'on fait passer dans l'appareil un courant d'air sec. Cette

opération a duré une demi-heure , après quoi nous avons laissé le tout refroidir; mais en continuant toujours à faire passer un courant d'air sec. Ensuite nous avons fait passer sur le bioxyde, revenu à la température ordinaire, un courant d'acide chlorhydrique sec. Il ne s'est pas produit de chlore et il a fallu, pour que cette réaction commence, remplacer l'appareil desséchant par le laveur à eau et introduire à l'aide de ce dernier un certain nombre de bulles d'air humide. Cette dernière phase de l'expérience devient beaucoup plus sensible si l'on dessèche l'appareil seulement à froid; il suffit alors de cinq ou six bulles pour déterminer immédiatement l'apparition du chlore.

V. — La difficulté avec laquelle l'eau intervient dans cette réaction, quand le bioxyde de baryum a été chauffé à 105° pendant un certain temps, nous fit craindre que l'interprétation que nous avions donnée à notre première expérience ne fût pas absolument exacte. En effet, la formation de l'eau oxygénée nous avait semblé impossible à cette température de 105°; mais cependant les traces de chlore, si faibles qu'elles fussent, que nous avions constatées quelquefois, avaient introduit des doutes dans notre esprit.

Or, nous avons pu constater, en reprenant l'expérience précédente, que même si l'on maintient le

bioxyde de baryum à la température de 105°, l'on peut encore, au moyen d'une quantité suffisante d'air humide, déterminer, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de baryum, la production du chlore indiquant que même à cette température élevée, l'eau oxygénée peut encore prendre naissance.

La réaction qui s'accomplit entre le bioxyde de baryum et l'acide chlorhydrique ne nous paraît donc pas, d'après ces expériences, devoir être représentée par la formule :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2 ;$$

mais plutôt par une équation de la forme

$$BaOO^2H + H\,Cl = BaCl + O^2H + HO$$

ou encore

$$BaOO^2HnHO + HCl = BaCl + O^2H\ (n + 1)\ HO$$

En effet, la sensibilité avec laquelle réagissent des traces d'eau oxygénée sur l'acide chlorhydrique gazeux, ne nous permet pas de douter que la réaction qui s'effectue entre le bioxyde de baryum sec et l'acide chlorhydrique sec donne de l'oxygène probablement en partie ozoné, comme l'avait remarqué Weltzien dans quelques-unes de ses expériences

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO + O$$

Cette manière d'envisager les faits est encore justifiée par la façon dont réagit le gaz carbonique sur le bioxyde de baryum sec et en présence de l'eau

$$\underset{\text{sec}}{BaO^2} + \underset{\text{sec}}{CO^2} = BaOCO^2 + O$$

$$BaO^2 + nHO + CO^2 = BaOCO^2 + HO^2;$$

et par l'action de l'acide sulfurique monohydraté dans laquelle M. Honzeau a obtenu l'ozone, tandis qu'on obtient de l'eau oxygénée avec l'acide sulfurique étendu.

L'eau ne peut donc être considérée, dans ces circonstances, comme déterminant seulement une simple hydratation du bioxyde de baryum, dans le sens strict du mot, mais bien une véritable action chimique qui détermine l'arrangement moléculaire dans lequel l'eau oxygénée prend naissance.

L'acide n'intervient que pour rendre cette formation stable en saturant l'oxyde basique avec lequel elle est capable de former une combinaison cristallisable mais très instable.

Cette opinion fut émise et confirmée par Schœnbein au sujet de l'action de l'eau sur les peroxydes alcalins : « On devrait s'attendre à ce que les peroxydes alcalins, sous l'influence de l'eau, fournissent de

l'eau oxygénée et de la potasse ou de la soude; cependant tous les traités de chimie annoncent que l'eau, en agissant sur les peroxydes alcalins, en dégage de l'oxygène ordinaire et les transforme en potasse et en soude. C'est, en effet, ce qui a lieu en apparence, car les peroxydes se dissolvent dans l'eau en produisant un dégagement abondant d'oxygène; mais la dissolution, outre l'alcali, renferme toujours une quantité plus ou moins grande d'eau oxygénée. »

« D'après cette réaction il faut admettre que de l'eau oxygénée prend naissance, mais que, se trouvant en présence d'un hydrate alcalin qui exerce, comme on le sait, sur elle une action destructive, elle se décompose d'autant plus vite et plus complètement que l'action de l'eau est plus énergique et que la solution est plus concentrée. » Weltzien accepta également cette opinion et donna à l'instabilité du bioxyde de baryum en présence de l'eau, une interprétation identique. Pourtant cette instabilité peut être expliquée par l'unique considération du principe du travail maximum : « Cet hydrate ($BaO^2 7HO$) se détruit de lui-même à la température ordinaire, en dégageant de l'oxygène et en formant un hydrate de baryte cristallisée : $BaO, 10HO$. La décomposition s'opère lentement dans l'état solide; mais elle a lieu plus

rapidement en présence de l'eau. Or toutes ces circonstances sont faciles à expliquer, d'après le principe du travail maximum. En effet, en présence de l'eau,

$$BaO^2, 7HO + 3HO = BaO,10HO + O$$

dégage $+ 5^{cal.}, 3$.

En l'absence de l'eau, l'hydrate du bioxyde de baryum se partage en deux portions, l'une se changeant en hydrate de baryte; en même temps l'eau nécessaire à la formation de l'hydrate de baryte est fournie aux dépens d'une autre partie d'hydrate de bioxyde qui devient anhydre :

$$10\,(BaO^2, 7HO) = 7\,(BaO, 10HO) + 7O,$$

dégage : $+ 9^{cal.}, 5$.

Ainsi le secret de la décomposition spontanée du bioxyde de baryum, pas plus que celui des autres réactions analogues, ne réside point dans quelque raison symbolique, tirée de l'arrangement figuré des atomes; mais il s'explique par des causes très simples et très nettes, dans un jeu régulier de la mécanique moléculaire. (BERTHELOT, *Méc. chim.*, t. II, p. 428.) Mais il est vrai de dire que les faits qui interviennent pour désigner à un corps simple ou com-

posé une constitution moléculaire déterminée, ne s'opposent en rien au sens thermique de leurs réactions; et l'action de la baryte (BaO) sur l'eau oxygénée, qui donne un hydrate cristallisé semblable à celui que l'on obtient par l'hydratation directe du bioxyde et capable comme lui de donner du peroxyde d'hydrogène en présence des acides étendus, nous semble venir encore à l'appui de nos conclusions.

Quoi qu'il en soit, le bioxyde de baryum se comporte d'une façon bien différente suivant qu'il est sec ou hydraté, et c'est seulement dans ce dernier cas qu'il fournit des réactions analogues à celles du peroxyde d'hydrogène.

Peut-être nous fera-t-on cette objection : mais s'il se produit de l'eau dans la réaction de l'acide chlorhydrique sec sur le bioxyde de baryum sec, pourquoi cette eau n'intervient-elle pas pour former directement un hydrate avec le bioxyde? A cela nous répondons que l'hydrate de bioxyde de baryum capable de prendre naissance, quelle que soit sa formule exacte, est doué d'une certaine tension de dissociation puisque, par un courant d'air sec suffisamment prolongé et à froid, l'on peut détruire complètement celui qui était déjà formé. Or il est supposable que dans la réaction de l'acide chlorhydrique sec sur le bioxyde de

baryum sec, la très petite quantité d'eau qui prend naissance à chaque instant, étant sans cesse entraînée par le courant gazeux, ne peut prendre, dans un milieu absolument privé d'eau, qu'une tension de beaucoup inférieure à celle de dissociation de l'hydrate qui prendrait naissance.

CHAPITRE V

De l'acide bromhydrique dissous sur le bioxyde de baryum et le peroxyde d'hydrogène.

L'acide bromhydrique réagit beaucoup plus rapidement sur le bioxyde de baryum et avec beaucoup plus d'énergie que l'acide chlorhydrique. Il en est de même avec l'eau oxygénée, et ce fait est du reste prévu par les quantités thermiques.

En effet $HO^2 + HCl\ 200\ H^2O^2 = 2HO + Cl$ dégagerait $6^{cal.}$, 3; tandis que

$$HO^2 + HBr\ 200\ H^2O^2 = 2HO + Br$$

s'effectue avec un dégagement de $12^{cal.}$, 2. Une solution bromhydrique de densité 1,252, c'est-à-dire contenant 30 pour 100 d'hydracide, réagit instantanément, avec élévation de température, sur le bioxyde de baryum en donnant du brome. Or, il ne peut être question ici de l'action du gaz acide bromhydrique puisque, à cette densité, cette solution est beaucoup

plus étendue que l'hydrate stable à froid, admis par M. Berthelot, qui contient 50 pour 100 d'hydracide.

Aussi, nous a-t-il fallu nous adresser à des solutions d'acide bromhydrique déjà très étendues pour pouvoir constater que la réaction finale qui donne du brome, avait pour intermédiaire la formation d'eau oxygénée. C'est seulement avec une solution d'acide bromhydrique de densité 1,077, contenant 10 pour 100 d'HBr, que l'on peut constater l'apparition de deux réactions consécutives. A cette dilution l'acide bromhydrique dissout très facilement le bioxyde de baryum, et, pendant que cette action s'accomplit, la liqueur ne prend qu'une teinte jaune assez faible ; elle contient de l'eau oxygénée et sa couleur augmente d'intensité jusqu'à ce que le peroxyde d'hydrogène ait complètement disparu.

L'action est assez lente avec une solution marquant 1,045, pour que le bioxyde se dissolve sans coloration; ce n'est qu'au bout de quelques instants que le brome apparaît et que la coloration s'accentue jusqu'à la destruction complète de l'eau oxygénée. L'action de l'acide bromhydrique dissous sur le bioxyde de baryum est donc en tous points semblable à celle de l'acide chlorhydrique; la limite seule n'est pas la même, mais cette limite, dans les deux cas, est celle

de l'action de l'hydracide dissous sur l'eau oxygénée Pour déterminer avec plus d'exactitude la limite de la réaction, nous avons opéré directement sur de l'eau oxygénée préparée à l'aide de l'acide bromhydrique. Or, c'est seulement avec une solution d'acide marquant 1,007 et contenant environ 1,2 pour 100 d'HBr que l'eau oxygénée cesse de réagir à froid en donnant du brome et de l'eau; même après deux jours de contact, il n'y avait pas trace de coloration et l'eau oxygénée était restée dans la liqueur; mais, par l'ébullition, le brome apparaît. Inversement, si l'on ajoute peu à peu du brome à de l'eau oxygénée, il se détruit d'abord d'après l'équation :

$$Br + HO^2 = BrH + O^2,$$

ainsi que Schœnbein l'avait constaté (*Annales,* 3ᵉ série, t. LV, p. 223) : mais cette réaction s'arrête bientôt, et, quelque soit la richesse du mélange en eau oxygénée, le brome ne se détruit plus. Que suffit-il de faire pour que l'action se continue ? Il suffit d'étendre la liqueur et les mêmes phénomènes se reproduisent. Chaque fois une portion du brome se transforme en acide bromhydrique avec dégagement d'oxygène et l'on peut ainsi, avec des proportions convenables, arriver à décolorer complètement la

liqueur. Chaque fois il se forme au sein de l'eau oxygénée une quantité limite d'acide bromhydrique et cette quantité ne peut être dépassée à cause de la réaction inverse qui s'effectuerait, réaction inverse prévue d'avance par les données thermiques.

En effet, la dilution la plus étendue ($HBr\ 200H^2O^2$) considérée par M. Berthelot, donne

$$HBr + HO^2 = 2HO + Br$$

avec un dégagement de $12^{cal.},2$; tandis que la réaction inverse s'effectuerait en dégageant seulement $10^{cal.},2$.

Puisque cette réaction inverse s'effectue c'est qu'elle correspond au maximum de chaleur dégagée; or, il faut admettre pour cela que dans des liqueurs plus diluées, la formation d'hydracide dissous s'effectue avec un dégagement de chaleur supérieur à $34^{cal.},5$.

L'action de l'iode sur l'eau oxygénée, action dans laquelle il est possible d'obtenir de l'acide iodhydrique malgré la réaction inverse, doit recevoir, d'après nous, la même interprétation.

Peut-être nous dira-t-on que l'influence des proportions relatives intervient dans ces circonstances; mais nous ne le pensons pas. Voici, à ce sujet, ce que dit M. Berthelot : « L'équilibre qui s'établit entre les deux actions contraires, c'est-à-dire entre la décompo-

sition et la combinaison, varie suivant les masses relatives des composants : toutes les fois que l'une d'entre elles augmente, elle produit l'accroissement de la réaction correspondante, et par conséquent la diminution de la réaction inverse. Les variations ont lieu, dans la plupart des cas, d'une manière continue.

« Ajoutons encore ce résultat général : toutes les fois que la masse d'un des composants est notablement plus petite que celle des autres, si elle varie seule, les réactions tendront à devenir proportionnelles à la plus petite masse. Ce résultat s'explique, parce que la plus petite masse est la seule qui puisse tendre vers une combinaison complète. »

Ces considérations ne sauraient rendre compte, du moins complètement, des faits que nous avons observés : car ce n'est pas la quantité de peroxyde d'hydrogène qui intervient, mais la quantité d'eau, dans laquelle elle est diluée, qui détermine la densité de la solution bromhydrique, capable de prendre naissance.

La question de masse étant ainsi éliminée, cette réaction ne peut plus être interprétée que dans le sens du maximum de chaleur dégagée; et pour cela, nous sommes dans la nécessité d'admettre que les trois hydracides HCl, HBr et HI se dissolvent dans l'eau avec un dégagement de chaleur qui croît sans

limites avec la quantité du dissolvant. Il n'est donc pas exact d'attribuer aux conditions de concentration de l'eau oxygénée les changements complets apportés dans les phénomènes observés par un certain nombre de chimistes; ces changements ne sont dus qu'aux conditions différentes dans lesquelles se trouvent les corps qui réagissent.

Ainsi une très petite quantité d'eau oxygénée, même très étendue, donnera du brome au contact de l'acide bromhydrique concentré; tandis qu'un gramme de brome sera transformé en hydracide par un volume suffisant d'eau oxygénée au maximum de concentration.

CHAPITRE VI

De l'acide bromhydrique gazeux sur le bioxyde de baryum.

Nous avons répété avec l'acide bromhydrique gazeux la série des expériences que nous avons décrites à propos de l'acide chlorhydrique. Le bioxyde était encore contenu dans un tube en U et mélangé de sable. L'acide bromhydrique était préparé soit avec le phosphore, soit avec la naphtaline, et il était desséché par son passage dans un tube rempli de couches successives d'anhydrique phosphorique et d'amiante. Le produit de la réaction vient se rendre dans un récipient vide de 500^{cc} environ et de là dans un vase contenant de l'eau.

Opère-t-on sans avoir desséché ni le gaz ni l'appareil; la présence de l'acide bromhydrique donne immédiatement du brome. La substance prend un aspect déliquescent, et de l'eau chargée de brome vient bientôt former une goutte à l'extrémité du tube qui s'ouvre dans le flacon vide. Si au contraire l'on se

met à l'abri de l'humidité, si l'on a desséché l'appareil par un courant d'air sec pendant que le tube qui contient le bioxyde est maintenu à 100°, l'aspect de la réaction est absolument différent : la coloration de l'atmosphère du tube indique la présence du brome libre; mais la substance reste pulvérulente et le bioxyde de baryum prend, en certains endroits, une coloration rouge-brun très intense. Cette coloration disparaît très vite au contact de l'air, mais elle se conserve si l'on scelle immédiatement le tube après l'expérience.

Un semblable phénomène a été déjà constaté avec l'hydrate de chaux et attribué à la formation d'hypobromite de calcium : « L'hydrate de chaux solide absorbe le brome en se changeant en une poudre rouge-brun, à odeur de chlorure de chaux, décolorante et devenant incolore par l'eau; la solution filtrée dégage du brome sous l'influence des acides minéraux étendus et de l'acide carbonique. En faisant passer lentement un courant de gaz carbonique dans la solution et en distillant dans le vide, on obtient un liquide contenant du brome et de l'acide hypobromeux. » (*Dictionnaire de chimie de Wurtz,* t. I, p. 668). Ce phénomène doit-il être attribué à la combinaison de la baryte avec un composé oxygéné du brome, ou bien n'est-il que le résultat de la condensation d'une

atmosphère de brome environnant chaque parcelle de la substance? Nous ne nous prononcerons pas à ce sujet pour le moment; mais nous espérons que la continuation de nos recherches nous permettra d'élucider ce point intéressant.

Quoi qu'il en soit, le gaz acide bromhydrique sec paraît, au premier abord, se comporter d'une façon bien différente de l'acide chlorhydrique vis-à-vis du bioxyde de baryum. En effet, dès que le gaz bromhydrique se trouve en contact avec le bioxyde, la coloration manifeste immédiatement la présence du brome libre.

Mais nous avons déjà émis cette opinion : Qu'au contact de l'acide chlorhydrique sec, l'oxygène qui prenait naissance dans la réaction

$$HCl + BaO^2 = BaCl + HO + O$$

devait être partiellement ozoné. Ce fait fut constaté par Weltzien à l'aide de l'acide chlorhydrique gazeux, et il nous a été quelquefois possible également de sentir l'ozone, quand nous attaquions le bioxyde de baryum avec l'acide chlorhydrique dissous très concentré. Cette odeur d'ozone se manifeste encore, quand on emploie l'acide bromhydrique, après que le brome, qui a pris naissance, s'est combiné avec la baryte en excès.

Or l'action de l'ozone sur l'acide bromhydrique gazeux et dissous donne immédiatement du brome et de l'eau; tandis que cette action est tellement lente même avec le gaz acide chlorhydrique, qu'après une heure de contact, on constate à peine la mise en liberté du chlore.

Ce fait vient rendre compte de l'inconstance des résultats obtenus par Weltzien; car dans ces expériences, l'ozone devait être tout ou partiellement détruit, selon le temps pendant lequel les substances restaient en présence.

Quoique lente, cette action s'opère non seulement avec l'acide chlorhydrique gazeux, mais encore avec l'acide dissous. Cela du reste ne doit pas nous surprendre puisque l'ozone est, comme l'eau oxygénée, un corps de formation endothermique et qu'il se décompose en donnant $14^{cal.}, 8$; et même pouvant fournir $3^{cal.}, 6$ de plus que l'eau oxygénée, il agit encore sur les hydracides du chlore et du brome quand celle-ci n'a plus d'action.

Tout comme l'eau oxygénée, l'ozone est capable de fournir, par sa destruction, des réactions inverses : ainsi une solution très étendue de brome est décolorée par l'ozone avec formation d'acide bromhydrique; le chlore donne dans les mêmes circonstances de

l'acide chlorhydrique; « tandis que l'iode est successivement transformé en composés de plus en plus oxygénés » (BERTHELOT). Ces transformations de l'iode sont assez nettes pour pouvoir être observées sur ce corps contenu dans un tube traversé par un courant d'ozone sec. Au bout d'un temps suffisant, des cristaux d'acide iodique et periodique viennent se former sur les parois du tube. D'ailleurs, il nous semble probable, qu'en l'absence absolue de l'eau, le brome et le chlore puissent également être oxydés par ce moyen.

E. DESCHAMPS.

VU, BON A IMPRIMER :
Le Président de la Thèse,
AL. RICHE.

VU :
Le Directeur de l'École,
G. PLANCHON.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.

RENNES, ALPH. LE ROY FILS, IMPRIMEUR BREVETÉ.